

Trabajo de Fin de Máster

Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación de metano a metanol

Autor:

Martín Rodrigo Fernández

Director:

Jaime Soler Herrero

Máster en Química Industrial

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Facultad de Ciencias

Curso 2020/2021



Universidad
Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer la oportunidad que me brindó Jaime Soler de desarrollar mi Trabajo fin de Máster en el grupo de investigación CREG. También una mención a Miguel Menéndez por su ayuda y consejos en las reuniones y dentro del laboratorio.

Para mis compañeros de laboratorio que han estado viviendo el día a día conmigo, siempre dispuestos a echar una mano y ayudando con los problemas que han ido surgiendo. De entre todos ellos quiero destacar a tres personas en especial.

A Sergio Lafuente por ser mi compañero de Máster y durante gran parte del año mi compañero de laboratorio, un placer haber compartido laboratorio contigo. Una persona con la que siempre se puede contar.

Con Patricia Ugarte estaré eternamente agradecido. Todas las presentaciones que preparamos, su ayuda con cálculos imposibles, los descansos para desconectar del laboratorio. La "jefa" del laboratorio. Sin ella este trabajo no habría sido lo mismo.

De Javi todo lo que puedo decir se queda corto. He sido afortunado al haber podido trabajar con él. Sin duda se lleva gran parte de mis agradecimientos. Desde el primer hasta el último día ha sido mi gran apoyo, haciendo frente a todos los inconvenientes que iban surgiendo a nuestro camino. Gracias por todo lo que me has enseñado.

Índice

Resumen	i
1-INTRODUCCIÓN	1
2-OBJETIVOS	3
3-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	4
3.1- Síntesis de catalizadores.....	4
3.1.1-Síntesis de Cu-ZSM-5 (1) por intercambio iónico	4
3.1.2-Síntesis de Cu-ZSM-5 (2) por tratamiento térmico.....	5
3.2-Técnicas de caracterización de catalizadores.....	6
3.2.1-Characterización por fluorescencia de rayos X (XRF)	6
3.2.2-Análisis de superficie específica.....	6
3.3-Descripción de la metodología experimental coalimentando gases de reacción en reactor de lecho fijo.....	7
3.4-Descripción de la metodología experimental en experimentos por etapas en reactor de lecho fijo.....	10
3.4.1-Experimento con etapa previa de oxidación	10
3.4.2-Experimento con etapas de oxidación, reacción y desorción	11
4- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	13
4.1- Caracterización del catalizador.....	13
4.1.1. Área BET	13
4.1.2. Fluorescencia de Rayos-X (XRF)	13
4.2- Experimento por etapas	14
4.3- Influencia de las condiciones de reacción en experimentos coalimentando .gases de reacción.....	15
4.3.1- Influencia de la relación CH ₄ /O ₂	15
4.3.2- Influencia de la temperatura	16
4.3.3- Influencia del caudal	18
4.3.4- Influencia del agua (H ₂ O)	19
4.3.5- Influencia de la oxidación previa del catalizador.....	21
5-CONCLUSIONES	23
6-BIBLIOGRAFÍA	24

Resumen

Este trabajo de investigación, que se ha desarrollado dentro del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) perteneciente al Instituto de Investigación de Ingeniería de Aragón, busca una forma alternativa a la síntesis tradicional de metanol.

El trabajo se relaciona con la química sostenible, tratando de evitar los grandes gastos energéticos que se necesitan para la producción actual de metanol. El objetivo principal que se plantea en este trabajo es la oxidación directa de metano para dar metanol en condiciones de reacción moderadas.

Con el fin de conseguir este objetivo se empezó sintetizando dos catalizadores basados en zeolita sustituida con cobre. Con uno de los catalizadores sintetizados se comprobó que era válido para la oxidación directa de metano a metanol

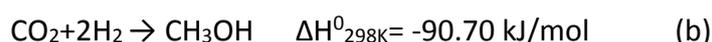
El siguiente paso fue optimizar las condiciones de reacción para mejorar la selectividad y rendimiento a metanol. Para ello se probó a trabajar con distintos ratio CH_4/O_2 , temperaturas, caudal, porcentaje de agua en el caudal de reacción y oxidación previa del catalizador.

Comparamos los resultados obtenidos en términos de selectividad y rendimiento a metanol en función de los parámetros de la reacción.

1-INTRODUCCIÓN

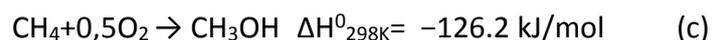
La catálisis, en la actualidad, es fundamental en la industria química pues cerca de un 90% de procesos químicos emplean algún tipo de catalizador. En el desarrollo de este trabajo hemos realizado experimentos basándonos en la catálisis heterogénea. Este tipo de catálisis se caracteriza porque los reactivos y el catalizador se encuentran en distintas fases, en el trabajo los reactivos están en fase gas y el catalizador es un sólido.¹

El metano es el principal componente del gas natural, el cual tiene una gran importancia en la síntesis de compuestos químicos y en la obtención de energía. La conversión del gas natural en gas de síntesis (*syngas*) se consigue por medio de reformado con vapor del metano, que requiere de altas temperaturas (a). El gas de síntesis se somete a un proceso catalítico en condiciones altas presiones para la obtención de metanol (b) y los catalizadores que se emplean en este proceso son del tipo CuO/ZnO/Al₂O₃.^{1,2}



El metanol tiene una amplia variedad de aplicaciones en la actualidad, desde su uso como solvente o como materia prima en la industria petroquímica para la síntesis de combustibles. Algunos de los procesos más importantes que requieren de metanol como reactivo son: el proceso de metanol a gasolina (MTG), el proceso de metanol a etileno (MTE) o el proceso de metanol a olefinas (MTO).^{1,3}

Una alternativa prometedora es la obtención directa de metanol a partir de metano (c). Las ventajas que presenta este método es que la síntesis de este se produce en una sola etapa y las condiciones de reacción no son tan extremas como en el reformado con vapor.²



Los óxidos metálicos han demostrado su capacidad para la oxidación parcial del metano favoreciendo la obtención de metanol, siendo uno de los catalizadores más empleados para esta reacción los basados en óxido de cobre (CuO). Algunos estudios plantean el empleo de catalizadores basados en zeolitas con sustituyentes metálicos tipo hierro o cobre.^{4,5,6}

Los catalizadores basados en zeolitas con sustituyente metálicos de tipo cobre buscan imitar el funcionamiento de la enzima metano monooxigenasa (pMMO), en donde los centros dicobre han demostrado ser los sitios activos donde ocurre la reacción. La zeolita tipo ZSM-5 sustituida con cobre ha sido ampliamente estudiada para la síntesis de metanol a partir de metano en condiciones de baja temperatura mostrando una alta selectividad.⁷

En este trabajo se va a realizar la síntesis y caracterización de Cu-ZSM-5 de distinto tamaño (<160 μm y 160-315 μm). En este trabajo solo se va a trabajar con la zeolita de tamaño 160-315 μm . Mediante un reactor de lecho fijo se comprobará la capacidad de obtener metanol a partir de metano empleando el catalizador previamente sintetizado. Para ello se realizarán una serie de experimentos modificando las condiciones de reacción.

2-OBJETIVOS

En este trabajo se busca abrir una nueva línea de investigación dentro del grupo, primero comprobando los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo y en función de estos buscar una nueva forma de trabajo en reactores de membrana. Para poder completar satisfactoriamente este trabajo se han marcado varios objetivos que han sido completados durante la realización del mismo:

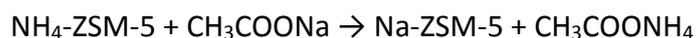
1. Síntesis y caracterización de catalizadores heterogéneos Cu-ZSM-5 por distintos métodos.
2. Montaje adecuado de la instalación para trabajar con un reactor de lecho fijo.
3. Asegurar el correcto funcionamiento de los equipos que van a emplearse durante la realización de los experimentos. Familiarizarse con el manejo del Cromatógrafo de Gases y el Espectrómetro de Masas.
4. Comprobar la variación de conversión y selectividad hacia la formación de metanol en función de las condiciones de reacción utilizadas.

3-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1- Síntesis de catalizadores

3.1.1-Síntesis de Cu-ZSM-5 (1) por intercambio iónico

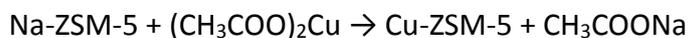
Para esta primera síntesis partimos de una zeolita amónica (3,00 g) que se hace reaccionar con una disolución de acetato de sodio (108 mL; 2,44 M) a una temperatura de 80°C durante 4 h. Transcurrido ese tiempo se procede a filtrar y lavar con 120 mL de agua desionizada previamente calentada hasta 80°C. El filtrado después del lavado es llevado a un horno, en donde se seca a 120°C por un tiempo de 4 h. El tratamiento al que se ha sometido la zeolita amónica será repetido un total de tres veces.⁸ La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



El producto obtenido en esta primera etapa es una zeolita sódica (2,47 g), al sustituir el sodio al amonio. Esta se hace reaccionar con una disolución de acetato de cobre (II) (150 mL; 0,05 M) para obtener la zeolita con cobre (Cu-ZSM-5 (1)). La reacción ocurre a temperatura ambiente y durante una noche. Una vez transcurrido ese tiempo, se para la reacción y se deja decantar, siendo necesario comprobar el pH del medio y que debe tener un valor comprendido entre 5-6. Posteriormente filtramos separando un sólido de color blanco de la disolución azul. El sólido es lavado con agua desionizada (750 mL) a temperatura ambiente.

Una vez obtenido el sólido se seca a 120°C en un horno durante una noche. Después del secado se realiza una calcinación a 550°C por un tiempo de 5 h. El sólido presenta un color azul pálido. El producto que hemos obtenido es la zeolita con cobre (Cu-ZSM-5 (1)).⁸

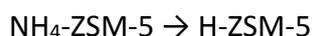
Como última etapa la zeolita Cu-ZSM-5 (1) es sometida a un tamizado manual para conseguir el tamaño apropiado para su función como catalizador. La reacción química que ha tenido lugar es la siguiente:



Se obtiene como producto final una zeolita Cu-ZSM-5 (1) de tamaño 160-315 μm (1,33 g) que es la de interés y utilizaremos para nuestros experimentos, y otra de tamaño <160 μm (0,65 g) que no emplearemos. Partiendo de la zeolita $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (3,00 g) se han obtenido un total de 1,98 g de zeolita tipo Cu-ZSM-5 (1).

3.1.2-Síntesis de Cu-ZSM-5 (2) por tratamiento térmico

Como alternativa al tratamiento descrito previamente para la preparación de la zeolita Cu-ZSM-5 (2) empleamos un tratamiento térmico. Para ello partimos de zeolita amónica (10,00 g), esta será calentada en un horno a 120°C por un tiempo de 10 h. Finalizada esta primera etapa se sigue con una calcinación a 500°C durante 5 h. El producto obtenido tras estos tratamientos es una zeolita ácida (H-ZSM-5), al pesarla obtuvimos un resultado de 10,015 g, lo cual puede explicarse por la alta capacidad higroscópica que presenta. La transformación es la siguiente:



De la zeolita ácida obtenida (H-ZSM-5) se toman 3,00 g, estos se harán reaccionar con acetato de cobre (II) (180 mL; 0,05 M). La reacción tiene lugar a temperatura ambiente, bajo agitación y durante una noche.

Una vez detenida la agitación observamos la formación de un precipitado de color blanco, mientras que la disolución presenta un color azul. Se realiza una comprobación del pH, este debe dar un valor comprendido entre 5-6. Una vez realizada esta comprobación se procede a filtrar, mediante el uso de una fiola, a temperatura ambiente. Para acelerar la filtración se empleó una bomba de vacío. El

sólido es lavado con agua desionizada (750 mL) a temperatura ambiente. Después del filtrado el sólido obtenido se pone a secar a 120°C durante 12 h. Terminada la etapa de secado se sigue con una calcinación a 550°C por un tiempo de 5 h.^{9,10}

El sólido obtenido es la zeolita sustituida con cobre (II) (Cu-ZSM-5 (2)). Como etapa final se sometió a la zeolita a un proceso de tamizado manual, resultando en la obtención de 1,30 g de zeolita con tamaño 160-315 µm y 0,77 g con tamaño menor de 160 µm. Partiendo de la zeolita H-ZSM-5 (3,00 g) se han obtenido un total de 2,10 g de zeolita tipo Cu-ZSM-5 (2).

3.2-Técnicas de caracterización de catalizadores

3.2.1-Caracterización por fluorescencia de rayos X (XRF)

La caracterización por fluorescencia de rayos X es un método de caracterización no destructivo que determina los elementos presentes en una muestra y sus porcentajes. Esta técnica espectroscópica mide la emisión secundaria o radiación fluorescente generada por una muestra excitada con una fuente de rayos X. Los dos catalizadores sintetizados, Cu-ZSM-5 (1) y Cu-ZSM-5 (2), fueron analizados mediante un espectrómetro secuencial de fluorescencia rayos-X `Thermo Electron` (ARL, ADCANT/XP) con tubos de rayos-X hechos con rodio.

3.2.2-Análisis de superficie específica

Esta técnica sirve para determinar la superficie específica así como la distribución del tamaño de los poros en sólidos. Se fundamenta en la absorción de un gas inerte, en nuestro caso CO₂, sobre la superficie del sólido en un régimen isoterma. El método Brunauer-Emmet-Teller (BET) sirve para la superficie específica del sólido. Por el contrario el método Barret-Joyner-Helenda (BJH) facilita información acerca del tamaño, volumen y distribución de poro. Las medidas realizadas en este trabajo se

llevaron a cabo en un analizador de área superficial y porosidad automatizado tipo Tristar 3000 V 6.08 A de Micromeritics.

3.3-Descripción de la metodología experimental coalimentando gases de reacción en reactor de lecho fijo

La planta experimental (Figura 1) que se empleó durante la realización de los test de catalíticos de este trabajo puede dividirse en tres zonas: alimentación de caudales de gases o líquidos, reacción y análisis.

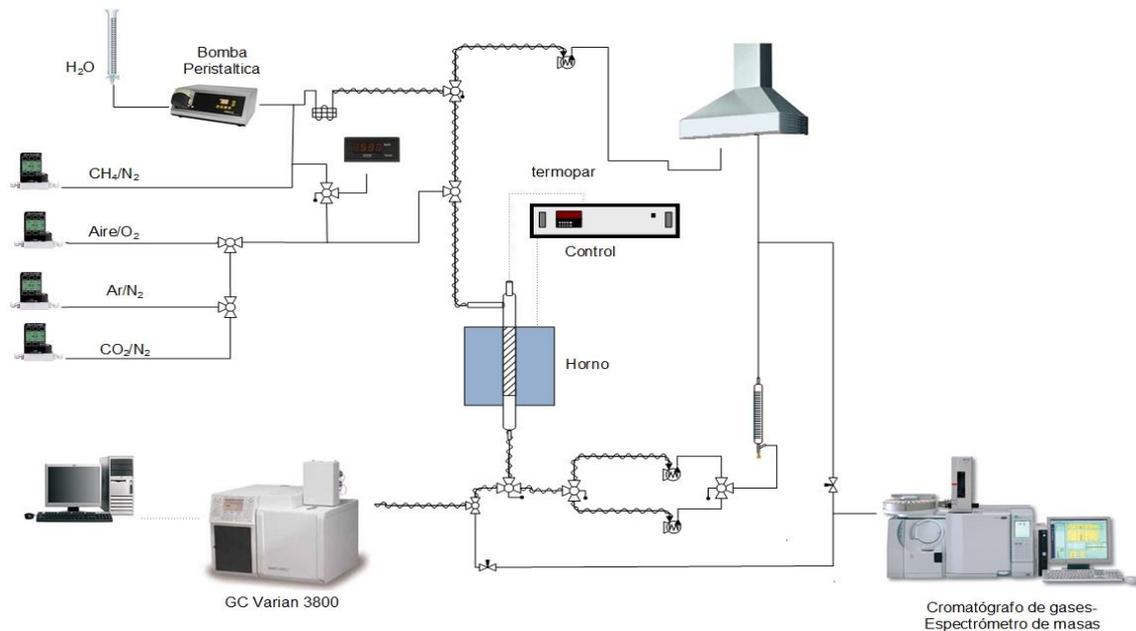


Figura 1. Esquema de la planta experimental.

- Zona de alimentación: dotada de cuatro controladores de tipo Brooks5850 TR, que nos permite modificar los flujos máscicos de H₂, O₂, Ar, CO₂, N₂, CH₄ y aire. También cuenta con una bomba DINKO para controlar el caudal de líquido alimentado.
- Zona de reacción: conformada por un horno eléctrico dentro del cual dispondremos el reactor de lecho fijo en donde cargaremos nuestro catalizador. Mediante el uso de un termopar que está en contacto con el lecho

catalítico del reactor y conectado al horno eléctrico controlamos la temperatura de trabajo. Las características del reactor se encuentran en el Anexo A de esta memoria. Tanto los gases reactivos de entrada como los productos gaseosos obtenidos en la reacción son transportados por medio de tuberías metálicas calorifugadas hasta los instrumentos de análisis.

- Zona de análisis: los productos no condensados de la reacción son analizados en un cromatógrafo de gases (GC-CP3800 Varian con detector TCD) y en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GCMS-QP 2010 Shimadzu). Los productos que han condensado se analizan en el cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas.

La metodología experimental que se siguió puede describirse de la siguiente manera, no todos los experimentos se llevan a cabo de la misma forma. En los experimentos que no se emplea agua lo primero es un calentamiento del horno hasta la temperatura de trabajo, comprendida entre 250-350°C. En la etapa de calentamiento se fijó siempre una rampa de 2,5°C/min y se realizó bajo un flujo de inerte constante, argón, para evitar la formación de puntos calientes en el catalizador.

Mientras se alcanza la temperatura de trabajo se prepara un baño de hielo, etanol, nitrógeno líquido y sal. El condensador se pesará después de reacción con el líquido que contiene, vaciamos el condensador guardando el líquido adecuadamente para su posterior análisis y se vuelve a pesar una vez está vacío y limpio. El esquema de los condensadores se adjunta en el Anexo B.

Una vez que se ha alcanzado la temperatura de trabajo y el condensador está ya preparado dentro del baño de hielo, procedemos a alimentar el caudal de reacción con la proporción adecuada de CH₄/O₂ y dejamos de alimentar la corriente de gas inerte. El seguimiento de los experimentos se siguió por análisis *on-line*, identificando la composición de la corriente de productos gaseosos a la salida del reactor. También se midió el caudal de la corriente de gases a la salida del reactor con un burbujímetro.

Tanto la medida del caudal como la composición del mismo se realizaron en intervalos de 15 min aproximadamente.

En lo relativo a los experimentos en los cuales se emplea agua el procedimiento es el mismo descrito anteriormente, la única diferencia es que se alimentó agua por medio de una bomba durante el tiempo que duraba el experimento.¹¹

El tiempo que duró cada experimento no es constante, estando comprendido en un intervalo de 78-119 min.

Los resultados relativos a la conversión, selectividad se calcularon sobre los productos que se identificaron y cuantificaron tanto en el seguimiento *on-line*, como en el líquido del condensador. En el Anexo C se muestran cómo se realizaron estos cálculos.

En esta serie de experimentos hubo algunos parámetros que se mantuvieron fijos. La cantidad y tipo de catalizador no varió entre experimentos (Tabla 1). Tampoco se modificó la presión entre los experimentos, trabajando siempre a presión atmosférica.

Tabla 1. Especificaciones sobre el catalizador empleado en los experimentos.

Tipo de catalizador	Tamaño (μm)	Cantidad (g)
Cu-ZSM-5 (1)	160-315	0,60

En la Tabla 2 aparecen las condiciones en las que se realizaron los experimentos coalimentando gases de reacción.

Tabla 2. Condiciones experimentales utilizadas.

Relación CH ₄ /O ₂	H ₂ O	Q total (mL (STP)/min)	T (°C)	Tiempo (min)
10/1	No	100,00	350	99
20/1	No	100,00	350	104
30/0,21	No	100,00	350	97
30/0,21	No	100,00	250	105
30/0,21	No	100,00	300	88
30/0,21	No	100,00	250	92
30/0,21	No	200,00	250	100
30/0,21	No	100,00	250	114
30/0,21	Si (10%)	223,12	250	114
30/0,21	No	223,12	250	119
30/0,21	Si (20%)	223,12	250	78
30/0,21	Si (20%)	223,12	250	80

3.4-Descripción de la metodología experimental en experimentos por etapas en reactor de lecho fijo

3.4.1-Experimento con etapa previa de oxidación

Para la realización de este experimento primero se aumentó la temperatura del horno hasta los 600°C con una rampa de 2,5°C/min. Siempre bajo una corriente constante de gas inerte, en este caso argón (Ar), para evitar la formación de puntos calientes en el catalizador. Una vez alcanzados los 600°C hacemos pasar una corriente con caudal de 100 mL/min y composición 29% O₂ y 71% Ar. Mantenemos pasando esta corriente por un periodo de 30 min. Una vez transcurrido ese tiempo disminuimos la temperatura hasta los 250°C bajo una corriente de argón. Alcanzada la temperatura de trabajo procedemos a alimentar el caudal con la relación de gases reactivos adecuada.¹²

Aproximadamente cada 15 min se comprueba la medida del caudal a la salida del reactor, también en ese intervalo de tiempo se realizan medidas *on-line* de la composición del caudal.

Al igual que en los experimentos anteriores también se preparó un baño de hielo. El líquido contenido en el condensador se extrae para su posterior análisis. En la Tabla 3 aparecen las condiciones en las que se realizó el experimento.

Tabla 3. Condiciones del experimento con oxidación previa

Relación CH ₄ /O ₂	H ₂ O	Q total (mL (STP)/min)	T (°C)	Tiempo (min)
30/0,21	Si (20%)	223,12	250	85

3.4.2-Experimento con etapas de oxidación, reacción y desorción

Este experimento tiene algunas diferencias con los descritos anteriormente. La cantidad de catalizador cargada en el reactor es de 0,30 g. El experimento se monitorizó de manera *on-line* únicamente con el cromatógrafo de gases (CG) en la etapa de reacción y desorción.

La primera etapa es un calentamiento bajo una corriente de gas inerte, nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura de 450°C con una rampa de 2,5°C/min. Una vez llegamos a esa temperatura procedemos a alimentar una corriente de oxígeno para oxidar el catalizador, la duración de esta etapa es de 1 h. Finalizada la etapa de oxidación se realiza un purgado y bajada de la temperatura bajo una corriente de nitrógeno hasta llegar a los 200°C, con una rampa de 2,5°C/min. Después de la etapa de purgado alimentamos una corriente de metano (CH₄) durante 4 h. Al terminar el tiempo de reacción se hace otro purgado bajo nitrógeno para bajar la temperatura hasta 135°C, con una rampa de 2,5°C/min. La etapa final del experimento consiste en una desorción utilizando una corriente al 50% en agua y nitrógeno la cual dura 30 min. En la Tabla 4 aparece un resumen de las etapas de este experimento.¹³

Solo en la etapa de desorción utilizamos un condensador contenido en un baño de hielo previamente preparado. En este experimento el baño de hielo se hizo con hielo, etanol y sal. El líquido obtenido se extrae correctamente para su posterior análisis.

Tabla 4. Descripción de las etapas del experimento.

Etapa	Gas	Caudal (mL/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1) Calentamiento	N ₂	150	450	170
2) Oxidación	O ₂	48	450	60
3) Purgado	N ₂	48	200	100
4) Reacción	CH ₄	48	200	240
5) Purgado	N ₂	48	135	26
6) Desorción	N ₂	30	135	30
	H ₂ O	30		

4- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1- Caracterización del catalizador

4.1.1. Área BET

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de CO₂ se han calculado varios parámetros relacionados con la estructura de los catalizadores: superficie específica (S_{BET}), el diámetro de poro (d_p) y el volumen de poro (V_p). En la Tabla 5 aparecen las propiedades de los dos catalizadores sintetizados.

Tabla 5. Propiedades de la estructura de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	d_p (nm)	V_p (m ³ /g)
Cu-ZSM-5 (1)	665,436	0,349	0,180
Cu-ZSM-5 (2)	674,324	0,349	0,183

El primer catalizador se sintetizó por intercambio iónico y el segundo mediante un tratamiento térmico. Comparando los resultados experimentales obtenidos del análisis de la estructura de los catalizadores llegamos a la conclusión de que no hay cambios apreciables entre los dos métodos de síntesis.

4.1.2. Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

Con el análisis por fluorescencia comprobamos que la composición de los catalizadores sintetizados se asemeja a los descritos en bibliografía.¹⁴ En la Tabla 6 se muestran las especies mayoritarias.

Tabla 6. Análisis por fluorescencia (valores presentados en % en peso).

Catalizador	Si	Al	Cu	Fe
Cu-ZSM-5 (1)	42,16	2,85	2,63	0,222
Cu-ZSM-5 (2)	42,26	2,76	2,24	0,208

Los compuestos presentes en los catalizadores son los óxidos de las especies que se muestran en la Tabla 6. Las diferencias entre los dos catalizadores son mínimas,

aunque sí que puede apreciarse que en el catalizador Cu-ZSM-5 (1) la presencia de cobre (wt % Cu= 2,63) es algo superior a la del catalizador Cu-ZSM-5 (2) (wt % Cu= 2,24). En función a estos resultados podemos afirmar que el método de síntesis con intercambio iónico permite conseguir un catalizador con mayor porcentaje en peso de cobre.

4.2- Experimento por etapas

El experimento por etapas se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la Tabla 4. Este experimento también se diferencia en la cantidad de catalizador que empleamos (0,30 g) en comparación con los siguientes experimentos (0,60 g).

Durante el tiempo de reacción que se estuvo alimentando el caudal de metano no se pudo identificar ningún producto de reacción por medio del detector TCD del cromatógrafo de gases. En la etapa de desorción sucedió lo mismo. Sin embargo al analizar por medio del GC-MS el líquido del condensador generado en la etapa de desorción sí que pudimos identificar y cuantificar algunos productos de reacción, aunque en cantidades muy pequeñas (Tabla 7).

Tabla 7. Productos en el condensado.

MeOH	EtOH	CH ₂ O	Unidades
1,4E-07	8,2E-09	3,6E-06	mmol/ μ L
7,2E-05	4,2E-06	1,8E-03	mmol totales

El producto mayoritario en el condensado fue el formaldehído, seguido por el metanol y por último el etanol. Con este experimento lo que se quería probar es que el catalizador Cu-ZSM-5 (1) podía funcionar en una reacción de síntesis de metanol a partir de metano. En los siguientes experimentos se probó a modificar las condiciones de reacción, buscando mejorar la selectividad a metanol.

4.3- Influencia de las condiciones de reacción en experimentos coalimentando gases de reacción

4.3.1- Influencia de la relación CH₄/O₂

Se han estudiado distintas relaciones CH₄/O₂: 10/1, 20/1 y 30/0,21. El resto de condiciones de reacción aparecen en la Tabla 2. Se calcula la selectividad, el desarrollo de los cálculos aparece en el Anexo C. En las Tablas 8, 9 y 10 aparecen las selectividades a los distintos productos.

Tabla 8. Selectividades con una relación CH₄/O₂ de 10/1.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,46%	0,00%	0,0029%	0,0000%	0,0011%
18	99,90%	0,00%	0,0066%	0,0006%	0,0017%
35	99,98%	0,00%	0,0097%	0,0000%	0,0029%
58	99,99%	0,00%	0,0095%	0,0000%	0,0030%
67	99,99%	0,00%	0,0103%	0,0000%	0,0027%
100	99,99%	0,00%	0,0095%	0,0013%	0,0023%

Tabla 9. Selectividades con una relación CH₄/O₂ de 20/1.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,98%	0,00%	0,014%	0,0003%	0,0007%
18	99,98%	0,00%	0,022%	0,0005%	0,0011%
33	99,98%	0,00%	0,021%	0,0005%	0,0010%
48	99,98%	0,00%	0,020%	0,0004%	0,0010%
63	99,98%	0,00%	0,021%	0,0005%	0,0014%

Tabla 10. Selectividades con una relación CH₄/O₂ de 30/0,21.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,42%	0,00%	0,037%	0,007%	0,003%
17	98,45%	0,00%	0,077%	0,014%	0,006%
34	99,85%	0,00%	0,117%	0,021%	0,008%
48	99,85%	0,00%	0,123%	0,022%	0,008%
63	99,85%	0,00%	0,123%	0,022%	0,008%
79	98,88%	0,00%	0,123%	0,022%	0,008%

Porcentajes de oxígeno más altos favorecen la selectividad a dióxido de carbono. Mientras que menores cantidades favorecen a los productos de interés (metanol y formaldehído).

Independientemente de la conversión el resto de experimentos se harán con el ratio más selectivo a metanol.

4.3.2- Influencia de la temperatura

Para el estudio de la influencia de la temperatura se han probado tres de ellas: 250, 300 y 350°C. Los experimentos se han llevado a cabo con la ratio 30/0,21 y un caudal de alimentación de 100 mL (STP)/min.

Se calculó la conversión, selectividad y rendimiento para comprobar que temperatura favorecía más la formación de metanol. En la Tablas 10, 11 y 12 aparecen las selectividades a los distintos productos.

Tabla 11. Selectividades con una temperatura de 250°C.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,99%	0,00%	0,00%	0,00079%	0,013%
18	99,98%	0,00%	0,00%	0,0010%	0,020%
33	99,98%	0,00%	0,00%	0,0012%	0,0190%
48	99,98%	0,00%	0,00%	0,0011%	0,019%
63	99,98%	0,00%	0,00%	0,0011%	0,018%
78	99,98%	0,00%	0,00%	0,0013%	0,020%
92	99,98%	0,00%	0,00%	0,0012%	0,020%

Tabla 12. Selectividades con una temperatura de 300°C.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,96%	0,00%	0,016%	0,026%	0,0001%
17	99,93%	0,00%	0,024%	0,038%	0,0031%
32	99,94%	0,00%	0,022%	0,036%	0,0025%
47	99,94%	0,00%	0,023%	0,037%	0,0027%
62	99,94%	0,00%	0,022%	0,036%	0,0034%
76	99,94%	0,00%	0,0228%	0,0369%	0,0001%

Los resultados muestran que a 250°C se obtienen los mayores valores de selectividad a metanol. Mientras que al aumentar de la temperatura se ve favorecida la selectividad a formaldehído, observándose los mayores valores a 350°C.

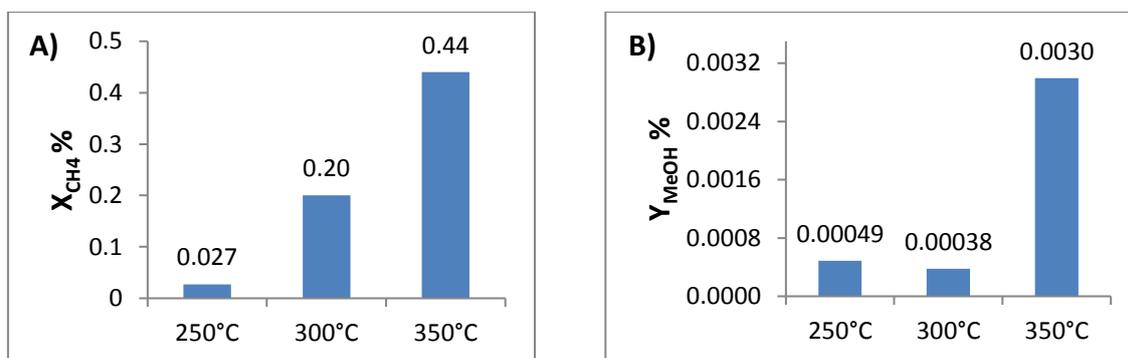


Figura 2. A) Conversión de metano en función de la temperatura de reacción; B) Rendimiento hacia la formación de metanol en función de la temperatura de reacción.

En las Figura 2A) y 2B) aparecen los resultados relativos a la conversión de metano y el rendimiento a metanol. Según la teoría cinética un aumento de la temperatura supondrá un incremento de la conversión. Pese a que la mayor selectividad a metanol se consigue a temperaturas de 250°C, el mayor rendimiento se alcanza a 350°C ya que la conversión es muy superior.

4.3.3- Influencia del caudal

Para estudiar la influencia del caudal sobre la conversión, selectividad y rendimiento, se analizarán los resultados para dos alimentaciones: 100 mL (STP)/min y

200 mL (STP)/min. Se va a trabajar con la menor relación CH_4/O_2 (30/0,21) y a 250°C , ya que han sido las condiciones óptimas encontradas en la producción de metanol. En la Tabla 13 aparecen las selectividades a productos.

Tabla 13. Selectividades con un caudal de 200 mL (STP)/min.

Tiempo (min)	Sel CO_2	Sel CO	Sel CH_2O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,96%	0,00%	0,00%	0,00%	0,035%
17	99,98%	0,00%	0,00%	0,00%	0,019%
32	99,97%	0,00%	0,00%	0,00%	0,034%
47	99,93%	0,00%	0,00%	0,00%	0,035%
62	99,97%	0,00%	0,00%	0,00%	0,034%
76	99,96%	0,00%	0,00%	0,00%	0,038%

Comparando los resultados de las Tablas 13 y 11, se observa que la selectividad a 200 mL (STP)/min es aproximadamente el doble que la de su análogo a 100 mL (STP)/min.

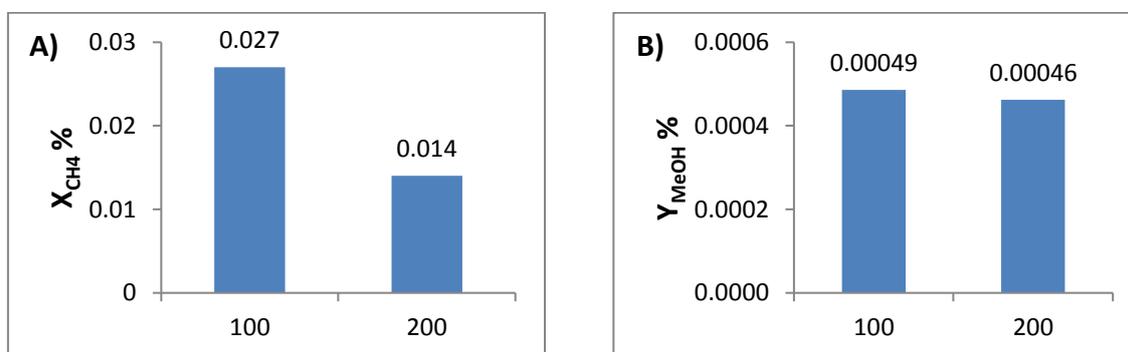


Figura 3. A) Conversión de metano en función del caudal; B) Rendimiento hacia la formación de metanol en función del caudal.

En las Figuras 3A) y 3B) aparecen los datos relativos a la conversión de metano y rendimiento hacia la formación de metanol en función del caudal. Al aumentar el caudal de reacción la conversión disminuyó, debido a que el tiempo de residencia disminuye. En cuanto a los rendimientos son similares en ambos casos debido a que existe un aumento de selectividad a 200 mL/min pero a su vez una disminución de la conversión.

4.3.4- Influencia del agua (H₂O)

En esta serie de experimentos se comprueba cómo afecta la presencia de agua a la conversión, selectividad y rendimiento. Para ello se emplea un caudal total de 223,12 mL (STP)/min y se modifica el porcentaje de agua (10 y 20%). Para tener un experimento de referencia, el porcentaje de agua es sustituido por un gas inerte (Ar). Las condiciones de operación son aquellas que favorecen la formación de metanol: temperatura (250°C) y ratio CH₄/O₂ (30/0,21). En las Tablas 14, 15 y 16 se muestran los valores de selectividades a productos.

Tabla 14. Selectividades con 10% de argón y caudal total de 223,12 mL (STP)/min.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,04%	0,00%	0,00%	0,20%	0,74%
17	99,39%	0,00%	0,00%	0,16%	0,45%
34	99,54%	0,00%	0,00%	0,048%	0,41%
49	99,88%	0,00%	0,00%	0,044%	0,079%
65	99,90%	0,00%	0,00%	0,037%	0,059%
81	99,89%	0,00%	0,00%	0,034%	0,073%

Tabla 15. Selectividades con 10% de agua y caudal total de 223,12 mL (STP)/min.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	99,73%	0,00%	0,00%	0,00%	0,27%
21	99,89%	0,00%	0,00%	0,00%	0,11%
36	99,31%	0,00%	0,00%	0,00%	0,69%
51	99,41%	0,00%	0,00%	0,00%	0,59%
65	99,47%	0,00%	0,00%	0,00%	0,53%
81	99,34%	0,00%	0,00%	0,00%	0,66%

Tabla 16. Selectividades con 20% de agua y caudal total de 223,12 mL (STP)/min.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	98,66%	0,00%	0,00%	0,00%	1,34%
17	99,22%	0,00%	0,00%	0,00%	0,77%
31	99,18%	0,00%	0,00%	0,00%	0,81%
46	98,59%	0,00%	0,00%	0,00%	1,40%
60	99,07%	0,00%	0,00%	0,00%	0,93%
76	98,96%	0,00%	0,00%	0,00%	1,04%

El agua es un producto de la reacción secundaria de oxidación de metano, por lo tanto la presencia de agua en la alimentación provoca el desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos desfavoreciendo la reacción no deseada. Para confirmar esta hipótesis se ha comparado un experimento con un 10% inerte frente a otro con el mismo porcentaje de agua (10%). Con los resultados obtenidos se confirma que la presencia de agua, desfavorece la reacción secundaria lo que se traduce en una disminución de la selectividad hacia el CO₂. Además se ha podido comprobar como un aumento en el porcentaje de agua en la corriente de alimentación de un 10% a un 20%, ofrece mayores selectividades a metanol.

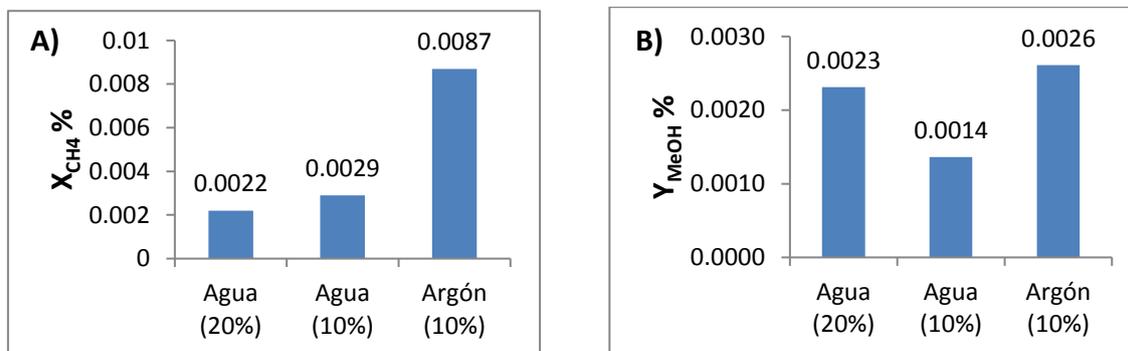


Figura 4. **A)** Conversión de metano en función del % de agua; **B)** Rendimiento hacia la formación de metanol función del % de agua.

En las Figura 4A) y 4B) se muestran los resultados relativos a la conversión de metano y rendimiento a metanol en función del porcentaje de agua en el caudal de reacción. La conversión de metano disminuye al aumentar la cantidad de agua, sin la presencia de agua aumenta considerablemente hasta el 0,0087%. Una mayor cantidad

de agua beneficia el rendimiento hacia la formación de metanol, sin embargo el mayor valor se obtiene con inerte debido al incremento de la conversión.

4.3.5- Influencia de la oxidación previa del catalizador

Por último se comprueba la influencia de la oxidación previa del catalizador. Para ello se parte de las condiciones que maximizaban la selectividad hacia metanol: temperatura (250°C); ratio CH₄/O₂ (30/0,21); 20% de agua. En la Tabla 17 se muestran las selectividades a los productos.

Tabla 17. Selectividades con oxidación previa y caudal total de 223,12 mL (STP)/min.

Tiempo (min)	Sel CO ₂	Sel CO	Sel CH ₂ O	Sel EtOH	Sel MeOH
2	83,27%	0,00%	0,00%	0,00%	16,72%
17	91,88%	0,00%	0,00%	0,00%	8,12%
33	90,33%	0,00%	0,00%	0,00%	9,67%
49	89,23%	0,00%	0,00%	0,00%	10,77%
64	89,26%	0,00%	0,00%	0,00%	10,74%
78	86,78%	0,00%	0,00%	0,00%	13,22%

Comparando los resultados de las Tablas 16 y 17 se puede afirmar que la oxidación previa del catalizador favorece la selectividad a metanol, alcanzando valores del orden de diez veces superiores en el experimento preoxidado.

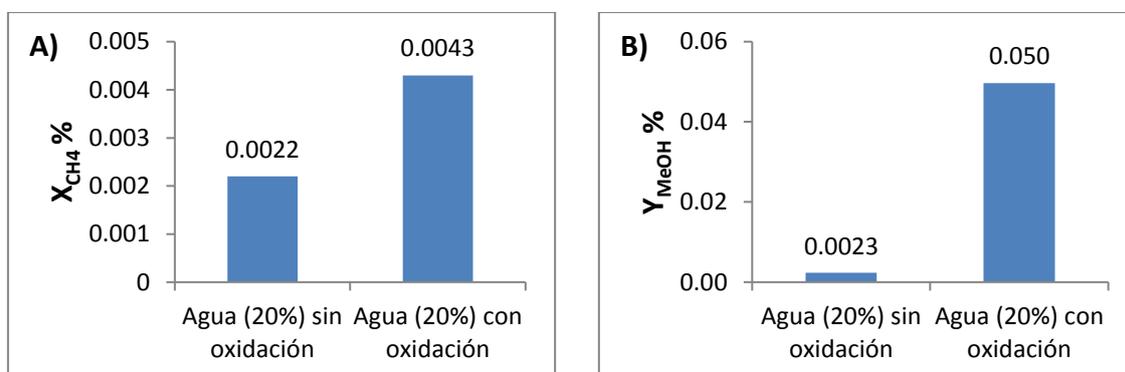


Figura 5. A) Conversión de metano sin y con preoxidación; **B)** Rendimiento hacia la formación de metanol sin y con preoxidación.

En las Figura 5A) y 6B) aparece la conversión de metano y el rendimiento a metanol en función de si ha habido oxidación previa del catalizador o no. La conversión de metano cuando existe preoxidación (0,0043%) es mayor que en ausencia de la misma (0,0022%), en ambos casos estas son muy bajas. En cuanto al rendimiento a metanol se aprecia una diferencia notable, alcanzando un valor de 0,050% cuando hay oxidación y 0,0023% cuando no la hay. Esto podría deberse a un mayor estado de oxidación del cobre en el catalizador debido a la previa oxidación.

5-CONCLUSIONES

El catalizador Cu-ZSM-5 (1) se probó bajo distintas condiciones buscando mejorar los valores de selectividad hacia la formación de metanol. Aunque conseguimos mejorar apreciablemente los primeros valores de selectividad obtenidos comparados no se consiguió alcanzar valores muy grandes. Además de no conseguir valores altos de selectividad la conversión de metano fue extremadamente baja, por consiguiente los rendimientos a metanol fueron muy bajos.

Las principales conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo son las siguientes:

1. Los catalizadores de zeolita sustituida con cobre favorecen la formación de metanol directamente a partir de la oxidación de metano.
2. La síntesis de los catalizadores ofrecen buenos resultados al comparar su composición con la descrita en otros artículos.
3. En términos de mejorar la selectividad hacia la formación de metanol se llegan a los siguientes resultados:
 - Trabajando con un ratio de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 30:0,21 se consigue mejorar la selectividad hacia la formación de metanol.
 - La disminución de la temperatura de reacción aumento también la selectividad a metanol.
 - El aumento del caudal de reacción manteniendo las proporciones provoco un incremento de la selectividad a metanol.
 - La presencia de agua en la reacción demostró tener una gran influencia, al subir el % de agua la selectividad a metanol aumento.
 - La oxidación previa del catalizador en una reacción con agua afectó de manera considerable a la selectividad a metanol incrementado su valor.

Pese a que el catalizador Cu-ZSM-5 (1) no funciono como pretendíamos, al no conseguir que la selectividad hacia la formación de metanol fuera mayoritaria, es un punto de partida interesante para tratar de sintetizar catalizadores más adecuados para la reacción.

6-BIBLIOGRAFÍA

1. Zamora, S. (2017). Transformación catalítica selectiva de metanol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos. Instituto de tecnología química (UPV-CSIC).
2. Park, M.B.; Park, E.D.; Ahn, W.S. Recent progress in direct conversion of methane to methanol over copper-exchanged zeolites. *Frontiers in Chemistry*. **2019**, *7*, 514.
3. Olah, G.A. Beyond Oil and Gas: The methanol economy. *Angew. Chem. Int.* **2005**, *44*, 2636-2639.
4. Xu, J.; Armstrong, R.D.; Shaw, G.; Dummer, N.F.; Freakley, S.J.; Taylor, S.H.; Hutchings, G.J. Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor. *Catalysis Today*. **2016**, *270*, 93-100.
5. Lee, J.; Yang, J.; Moon, J.H. Solar cell-powered electrochemical methane-to-methanol conversion with CuO/CeO₂ catalysts. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 893-899.
6. Wang, X.; Martin, N.; Nilsson, J.; Carlson, S.; Gustafson, J.; Skoglundh, M.; Carlsson, P.-A. Copper-Modified Zeolites and Silica for Conversion of Methane to Methanol. *Catalysts*. **2018**, *8*, 545.
7. Dinh, K.T.; Sullivan, M.M.; Serna, P.; Meyer, R.J.; Dincă, M.; Román-Leshkov, Y. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. *ACS Catalysis*. **2018**, *8*, 8036-8313.
8. Narsimhan, K; Iyoki, K; Dinh, K.; Roman-Leshkov, Y. Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 424-429.
9. Grundner, S.; Markovits, M.A.C.; Li, G.; Tromp, M.; Pidko, E.A.; Hensen, E.J.M.; Sanchez-Sanchez, M.; Lercher, J.A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. *Nature Communications*. **2015**, *6*, 7546.

- 10.** Burnett, L.; Rysakova, M.; Wang, K.; González-Carballo, J.; Tooze, R.P.; García-García, F.R. Isothermal cyclic conversion of methane to methanol using copper-exchanged ZSM-5 zeolite materials under mild conditions. *Applied Catalysis A: General*. **2019**, *587*, 117272.
- 11.** Sushkevich, V.L.; Van Bokoven, J.A. Kinetic study and effect of water on methane oxidation to methanol over copper-exchanged modernite. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 382.
- 12.** Akiyama, T.; Sei, R.; Takenaka, S. Partial oxidation of methane to formaldehyde over copper-molybdenum complex oxide catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 5273.
- 13.** Álvarez, M.; Marín, P; Ordoñez, S. Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions. *Molecular catalysis.* **2020**, 487.
- 14.** Beznis, N.V.; Weckhuysen, B.M.; Bitter, J.H. Cu-ZSM-5 zeolites for the formation of methanol from methane and oxygen: probing the active sites and spectator species. *Catalysis Letters*. **2010**, *138*, 14-22.

ANEXOS

A. Reactor

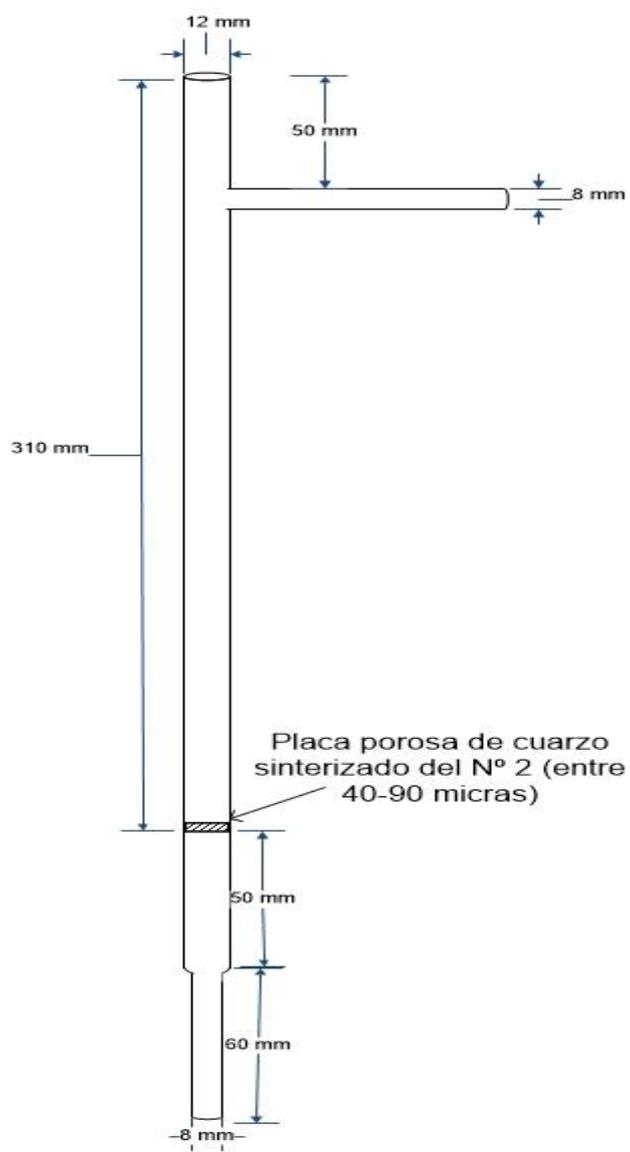


Figura 1. Dimensiones del reactor

B. Condensadores

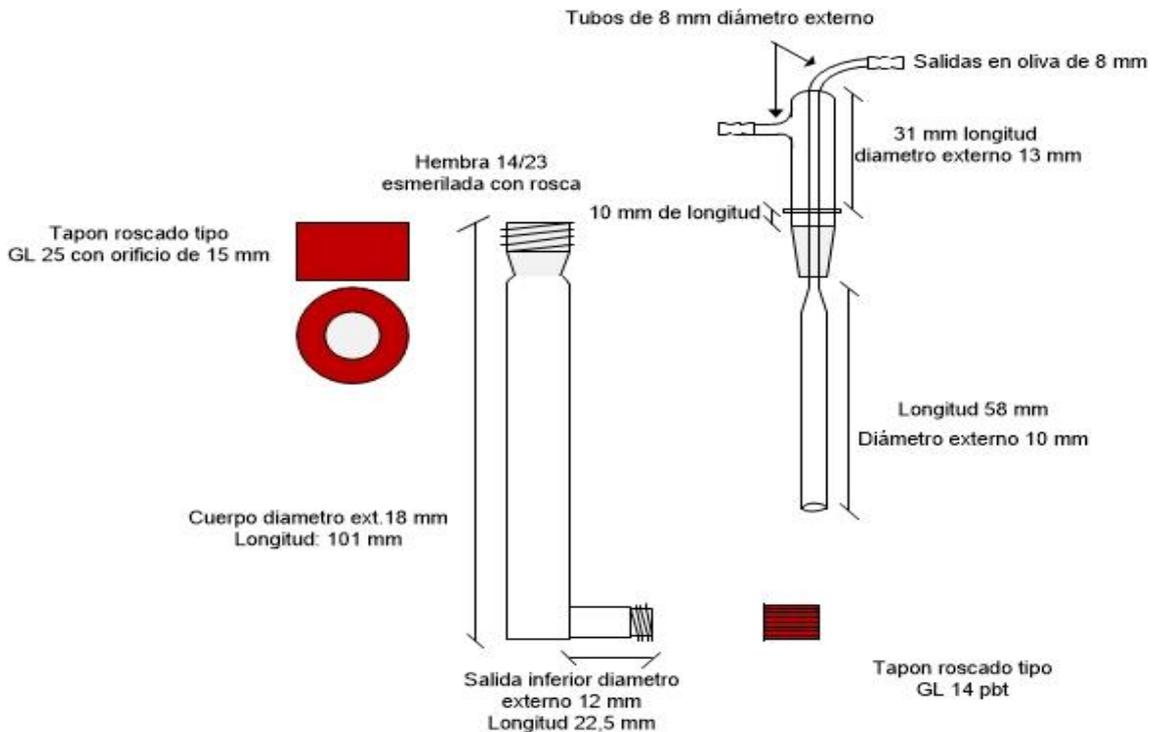


Figura 2. Esquema de los condensadores

C. Cálculos

La conversión de metano está calculada sobre los productos que se han podido cuantificar en los distintos experimentos. Teniendo en cuenta los productos identificados *on-line* y los que estaban en el líquido del condensador. Por eso algunos productos aparecen dos veces en la fórmula.

Conversión:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_2O} + n_{CO_2} + n_{MeOH} + 2n_{EtOH} + n_{CO} + n_{MeOH(liq)} + 2n_{EtOH(liq)} + n_{CH_2O(liq)}}{n_{CH_4 \text{ alimentados totales}}}$$

$$n_{CH_4 \text{ alimentados totales}} = \frac{n_{CH_4}}{\text{min}} \cdot \text{tiempo experimento}(\text{min})$$

El cálculo de la selectividad también se ha hecho sobre productos. En la siguiente fórmula se calcula la selectividad para metanol sumando los moles de metanol obtenido en las medidas *on-line* y en el condensado. Las selectividades que aparecen en las Tablas de la memoria están calculadas a distintos tiempos de los experimentos empleando esta fórmula. Los valores de los moles de productos obtenidos en el condensado se suponen constantes con el tiempo, mientras que en las medidas *on-line* van cambiando.

$$\text{Selectividad: } S_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}} + n_{\text{MeOH (liq)}}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_2\text{O}} + 2n_{\text{EtOH}} + n_{\text{CH}_2\text{O (liq)}} + 2n_{\text{EtOH (liq)}}$$

Para los otros productos de reacción la fórmula es la misma, solo cambiamos los moles del numerador por los del producto de interés y el resto de moles de productos en el denominador.

Para calcular el rendimiento se calcula la selectividad promedio a metanol en los distintos experimentos y se multiplica por la conversión de metano.

$$\text{Rendimiento: } Y_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{MeOH}} = S_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{MeOH}} \cdot X_{\text{CH}_4}$$